

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-030235

(43)Date of publication of application : 31.01.2002

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

(21)Application number : 2000-214131

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 14.07.2000

(72)Inventor : SUZUKI SHINICHI

(54) AQUEOUS PIGMENT SET FOR INK JET AND METHOD FOR INK JET RECORDING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an aqueous pigment set used for ink jet and capable of giving images having excellent gloss, images not having a rough feeling, and images having excellent abrasion resistance, and to provide a method for ink jet recording using the pigment ink.

SOLUTION: This water-based pigment ink set used for ink jet and using two different ink compositions having the same color but having different colorant concentrations, characterized in that the two ink compositions have a pigment and thermoplastic resin particles, respectively, in an aqueous medium.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-30235
(P2002-30235A)

(43) 公開日 平成14年1月31日 (2002.1.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00			A 4 J 0 3 9
		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-214131(P2000-214131)

(22) 出願日 平成12年7月14日 (2000.7.14)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 鈴木 眞一

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

Fターム(参考) 2C056 EA04 EA13 HA41 HA46

2H086 BA05 BA59 BA60 BA62

4J039 AD01 AD03 AD04 AD07 AD08

AD10 AD11 AD15 AED4 BE01

BE12 CA06 EA36 EA42 GA24

(54) 【発明の名称】 インクジェット用水性顔料インクセットおよびインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 記録媒体上で光沢性に優れた画像、ざらつき感のない画像および耐擦過性に優れた画像を得ることができるインクジェット用水性顔料インクセットおよび該顔料インクを用いたインクジェット記録方法の提供。

【解決手段】 同一色で、着色剤濃度が異なる2つのインク組成物を使用するインクジェット用水性顔料インクセットにおいて、該2つのインク組成物が水性媒体中に顔料及び熱可塑性樹脂微粒子を有することを特徴とするインクジェット用水性顔料インクセット。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 同一色で、着色剤濃度が異なる2つのインク組成物を使用するインクジェット用水性顔料インクセットにおいて、該2つのインク組成物が水性媒体中に顔料及び熱可塑性樹脂微粒子を有することを特徴とするインクジェット用水性顔料インクセット。

【請求項2】 前記同一色で、着色剤濃度が異なる2つのインク組成物を使用するインクジェット用水性顔料インクセットの濃度比（淡インク／濃インク）が0.5～0.1であることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット用水性顔料インクセット。

【請求項3】 前記インク組成物中の顔料の平均粒径が10nm～200nmで、かつ、熱可塑性樹脂微粒子の平均粒径が10nm～200nmであることを特徴とする請求項1又は2に記載のインクジェット用水性顔料インクセット。

【請求項4】 前記濃度の異なるインク組成物を使用するインクジェット用水性顔料インクセットにおいて、濃インク中の顔料の含有量をP質量%、熱可塑性樹脂微粒子の含有量B質量%とし、淡色インク中の顔料の含有量をp質量%、熱可塑性樹脂微粒子の含有量b質量%であるとき下記の式1を満足することを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載のインクジェット用水性顔料インクセット。

$$\text{式1} \quad P/B \geq p/b$$

【請求項5】 前記濃度の異なるインク組成物を使用するインクジェット用水性顔料インクセットにおいて、濃色インクの表面張力（ γ_a ）と淡色インクの表面張力（ γ_b ）の比が $1.2 \leq \gamma_a / \gamma_b \leq 0.8$ であることを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載のインクジェット用水性顔料インクセット。

【請求項6】 前記インク組成物を使用するインクジェット用水性顔料インクセットにおいて、熱可塑性樹脂微粒子のガラス転移温度が50℃～150℃であることを特徴する請求項1～5の何れか1項に記載のインクジェット用水性顔料インクセット。

【請求項7】 請求項1～6の何れか1項に記載のインクジェット用水性顔料インクセットのインク組成物を記録メディアに印字するインクジェット記録方法において、熱可塑性樹脂微粒子のガラス転移温度以上の温度で加熱する工程を有することを特徴するインクジェット記録方法。

【請求項8】 記録メディアを予め可塑性樹脂微粒子のガラス転移温度以上の温度で加熱することを特徴する請求項7に記載のインクジェット記録方法。

【請求項9】 インク液滴を記録メディアに付着させた後、熱可塑性樹脂微粒子のガラス転移温度以上の温度で加熱する工程を有することを特徴とする請求項7に記載のインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

2

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、インクジェット用顔料インクセット（以下、単にインクセットともいう）およびインクジェット記録方法に関し、中でも水性のインクジェット用顔料インクセットおよび該顔料インクを用いたインクジェット記録方法に関する。更に詳しくは記録媒体上で光沢性の高い画像、ざらつき感のない画像および耐擦過性に優れた画像を得ることができるインクジェット用水性顔料インクセットおよび該顔料インクを用いたインクジェット記録方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録方法は比較的簡単な装置で高精細な画像の記録が可能であり、各方面で急速な発展を遂げている。広範囲の分野でインクジェット記録方式を採用したプリンタが製造されており、またその使用用途に応じてインクの種類も多岐に及んでいる。

【0003】 従来、インクジェット記録用インクとしては、着色剤として染料が用いられてきたが、印字物の耐光性、耐擦過性の点で劣るため顔料を用いるインクが提案されている。

【0004】 しかしながら顔料インクでの印字物は、記録メディア（以下、記録媒体、メディアともいう）上での光沢性や透明性に乏しいといった欠点が指摘されていて、これらの欠点をインク中の顔料の粒径を制御することで克服しようと試みられている。

【0005】 たとえば、特開平1-204979号、同4-220473号、同7-331147号、同8-151546号などにあるように顔料インクの顔料の粒径を細かくする、ある粒径範囲に特定量の粒子が存在する顔料インクなどが開示されている。しかし、印字された顔料は、記録メディア上で凝集した状態で存在するので、顔料インクの粒径の制御のみでは不十分で、上記欠点は解決できなかった。

【0006】 一方、光沢性と耐水性、耐擦過性を同時に向上させる技術として、顔料インク中に樹脂を添加することが、特開平6-116522号公報などに開示されているが、樹脂が水溶性高分子であるため、インク粘度の上昇やdecap性などの吐出安定性に難があった。また、特公昭62-1426号、特開昭55-157668号、特開平3-160068号、同4-18427号公報などに水不溶性の樹脂エマルジョンを顔料インクに添加させ、比較的低粘度なインクや吐出特性を改善したインクが提案されているが、ヘッドでの目詰まりやインク分散安定性において十分でいまだ上記欠点は解決されていない。

【0007】 また、こうした樹脂エマルジョンをインクに添加しても、印字後の顔料は記録メディア内に浸透拡散することなく、メディア表面上に存在しているのみなので、定着性が十分でなく耐擦過性にとぼしいものであった。

(3)

3

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、記録媒体上で光沢性の高い画像、ざらつき感のない画像および耐擦過性に優れた画像を得ることができるインクジェット用水性顔料インクセットおよび該顔料インクを用いたインクジェット記録方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は以下の構成により達成される。

【0010】1. 同一色で、着色剤濃度が異なる2つのインク組成物を使用するインクジェット用水性顔料インクセットにおいて、該2つのインク組成物が水性媒体中に顔料及び熱可塑性樹脂微粒子を有することを特徴とするインクジェット用水性顔料インクセット。

【0011】2. 前記同一色で、着色剤濃度が異なる2つのインク組成物を使用するインクジェット用水性顔料インクセットの濃度比（淡インク／濃インク）が0.5～0.1であることを特徴とする前記1に記載のインクジェット用水性顔料インクセット。

【0012】3. 前記インク組成物中の顔料の平均粒径が10nm～200nmで、かつ、熱可塑性樹脂微粒子の平均粒径が10nm～200nmであることを特徴とする前記1又は2に記載のインクジェット用水性顔料インクセット。

【0013】4. 前記濃度の異なるインク組成物を使用するインクジェット用水性顔料インクセットにおいて、濃インク中の顔料の含有量をP質量%、熱可塑性樹脂微粒子の含有量B質量%とし、淡色インク中の顔料の含有量をp質量%、熱可塑性樹脂微粒子の含有量b質量%であるとき下記の式1を満足することを特徴とする前記1～3の何れか1項に記載のインクジェット用水性顔料インクセット。

【0014】式1 $P/B \geq p/b$

5. 前記濃度の異なるインク組成物を使用するインクジェット用水性顔料インクセットにおいて、濃色インクの表面張力（ γ_a ）と淡色インクの表面張力（ γ_b ）の比が $1.2 \leq \gamma_a / \gamma_b \leq 0.8$ であることを特徴とする前記1～4の何れか1項に記載のインクジェット用水性顔料インクセット。

【0015】6. 前記インク組成物を使用するインクジェット用水性顔料インクセットにおいて、熱可塑性樹脂微粒子のガラス転移温度が50℃～150℃であることを特徴とする前記1～5の何れか1項に記載のインクジェット用水性顔料インクセット。

【0016】7. 前記1～6の何れか1項に記載のインクジェット用水性顔料インクセットのインク組成物を記録メディアに印字するインクジェット記録方法において、熱可塑性樹脂微粒子のガラス転移温度以上の温度で加熱する工程を有することを特徴するインクジェット記録方法。

4

【0017】8. 記録メディアを予め可塑性樹脂微粒子のガラス転移温度以上の温度で加熱することを特徴する前記7に記載のインクジェット記録方法。

【0018】9. インク液滴を記録メディアに付着させた後、熱可塑性樹脂微粒子のガラス転移温度以上の温度で加熱する工程を有することを特徴とする前記7に記載のインクジェット記録方法。

【0019】以下に本発明を更に詳細に述べる。本発明のインク組成物（以下、単にインクともいう）の着色剤としては顔料が用いられる。顔料としては、従来公知の有機及び無機顔料が使用できる。

【0020】例えばアゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料等のアゾ顔料や、フタロシアン顔料、ペリレン及びペリレン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキササンジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロニ顔料等の多環式顔料、塩基性染料型レーキ、酸性染料型レーキ等の染料レーキや、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、昼光蛍光顔料等の有機顔料、カーボンブラック等の無機顔料が挙げられる。また、カラーインデックスに記載されていない顔料であっても水分散が可能であればいずれの顔料も使用可能である。

【0021】イエロー顔料の好ましいものとしては、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー73、C. I. ピグメントイエロー74、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー128、C. I. ピグメントイエロー138、C. I. ピグメントイエロー180が挙げられる。

【0022】マゼンタ顔料の好ましいものとしては、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド184、C. I. ピグメントレッド202が挙げられる。

【0023】シアン顔料の好ましいものとしては、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15：2、C. I. ピグメントブルー15：3、C. I. ピグメントブルー16、C. I. ピグメントブルー60、が挙げられる。

【0024】ブラック顔料の好ましいものとしてはカーボンブラックが挙げられる。本発明の顔料は、インク組成物の全質量に対して、好ましくは0.01～10質量%、より好ましくは0.3～8質量%である。

【0025】本発明に好ましく使用される顔料分散剤としては、例えば高級脂肪酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルエステル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリ

50

5

オキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、グリセリンエステル、ソルビタンエステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、アミノオキシド等の活性剤、あるいはスチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン誘導体、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体から選ばれた2種以上の単量体を有するブロック共重合体、ランダム共重合体およびこれらの塩をあげることができる。

【0026】顔料の分散方法としては、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル、ペイントシェーカー等各種を単独または適宜組み合わせ用いることができる。

【0027】本発明の顔料の平均粒径は10nm～500nmであることが好ましく、10nm～200nmがより好ましい。顔料の平均粒径が500nmを越えるとメディアに記録した画像で著しい光沢感の劣化が起こり、著しい透明感の劣化が起こる。また、インク吐出性としても目詰まりが発生しやすい等の問題がある。顔料の平均粒径が10nm未満であると顔料分散体の安定性が悪くなりやすく、インクの保存安定性が劣化しやすくなる。顔料の平均粒径の測定は光散乱法、電気泳動法、レーザードップラー法等を用いた市販の粒径測定機器により求めることができる。

【0028】なお、インク調製の際に顔料を水分散液（固形分5～50質量%）の状態、その他インク組成物と配合（混合攪拌）することが、顔料の分散安定性の点から好ましい。

【0029】本発明の熱可塑性樹脂としては、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリアクリル酸エステル、ポリメタアクリル酸エステル、ポリスチレン、ポリエチルアクリル酸エステル、スチレン-ブタジエン共重合体、ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、架橋アクリル樹脂、架橋スチレン樹脂、フッ素樹脂、フッ化ビニリデン、ポリオレフィン樹脂、ポリウレタン樹脂、スチレン-メタアクリル酸エステル共重合体、ポリスチレン、スチレン-アクリルアミド共重合体、*n*-イソブチルアクリレート、アクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリルアミド、ポリビニルアセタール、ロジン系樹脂、ポリエチレン、塩化ビニリデン樹脂、酢酸ビニル樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニル-アクリル共重合体又は塩化ビニル樹脂が挙げられる。

【0030】また、本発明の熱可塑性樹脂のガラス転移温度は、50～150℃が好ましく、より好ましくは60℃～100℃である。ガラス転移温度が50℃未満では、インク中、ヘッド中での保存性が悪く、150℃を

(4)

6

越えると、記録メディア上での定着性が悪くなる。

【0031】本発明の熱可塑性樹脂の市販品としては、ニポール2507（スチレンブタジエン樹脂、Tg58℃、平均粒径70nm、日本ゼオン社）、ニポールLX303（スチレンブタジエン樹脂、Tg100℃、平均粒径160nm、日本ゼオン社）、ニポールLX416（スチレンブタジエン樹脂、Tg50℃、平均粒径110nm、日本ゼオン社）、AE121（アクリル樹脂、Tg58℃、平均粒径90nm、JSR社）、AE140（アクリル樹脂、Tg53℃、平均粒径80nm、JSR社）、AE173（アクリル樹脂、Tg60℃、平均粒径80nm、JSR社）、タケラックW-6015（ウレタン樹脂、Tg85℃、平均粒径80nm、武田製薬社）、タケラックW-405（ウレタン樹脂、Tg135℃、平均粒径80nm、武田製薬社）、マイルクロジェルE-1002（スチレン-アクリル樹脂、Tg約60℃ 平均粒径100nm 日本ペイント社）、マイルクロジェルE-5002（スチレン-アクリル樹脂、Tg約60℃ 平均粒径50nm 日本ペイント社）、AS-467A（スチレン-アクリル樹脂、Tg約80℃ 平均粒径100nm、ダイセル化学）、ヨドゾールAD53（アクリル樹脂、Tg80℃、平均粒径80nm 日本NCS社）、ヨドゾールGD86B（スチレン-アクリル樹脂、Tg60℃、平均粒径90nm 日本NCS社）などが挙げられる。

【0032】本発明の熱可塑性樹脂は、インク組成物全質量に対して、好ましくは0.1～20質量%、より好ましくは1～18質量%である。

【0033】本発明のインクは必要に応じて水溶性有機溶剤を含有しても良い。好ましく用いられる水溶性有機溶媒の例としては、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール等）、多価アルコールエーテル類（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリ

(5)

7

コールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル等)、アミン類(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンイミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルプロピレンジアミン等)、アミド類(例えば、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等)、複素環類(例えば、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキシルピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等)、スルホキシド類(例えば、ジメチルスルホキシド等)、スルホン類(例えば、スルホラン等)、尿素、アセトニトリル、アセトン等が挙げられる。

【0034】本発明のインクは必要に応じて界面活性剤を含有しても良い。本発明のインクに好ましく使用される界面活性剤としては、ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、脂肪酸塩類等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類、アセチレングリコール類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類等のノニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩類、第4級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤が挙げられる。特にアニオン性界面活性剤およびノニオン性界面活性剤を好ましく用いることができる。さらに、好ましくはアセチレングリコール類である。

【0035】また、前記の顔料用の分散剤をインクに添加してもよい。界面活性剤の添加量としては、インク組成物全質量に対して、0.05質量%~5質量%である。

【0036】本発明のインクにはこの他に防腐剤、防霉剤、消泡剤、保湿剤、pH調整剤、粘度調整剤等を必要に応じて含有しても良い。保湿剤を含有する場合は糖類が好ましく、糖類の例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類(三糖類および四糖類を含む)および多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシニール、ソルビット、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオースなどがあげられる。

【0037】本発明のインクは、広い濃度範囲にわたって連続的かつなめらかに変化する階調性を表現するために、同一色で、着色剤濃度が異なる2つのインクを使用するインクセットを用いる。このとき両者の濃度比(淡インク/濃インク)は0.5~0.1が好ましい。

8

【0038】また、濃インクと淡インクを用いて、なめらかな階調性を表現するとき、濃インクと淡インクが混在して印字され、広い濃度域で光沢性や耐擦過性を保持するには、濃インク中の顔料の含有量をP質量%、熱可塑性樹脂微粒子の含有量B質量%とし、淡色インク中の顔料の含有量をp質量%、熱可塑性樹脂微粒子の含有量b質量%であるとき、 $P/B \geq p/b$ であることが好ましい。

【0039】また、本発明のインクセットの濃度の異なるインク組成物において、濃色インクの表面張力(γ_a)と淡色インクの表面張力(γ_b)の比が、 $1.2 \leq \gamma_a/\gamma_b \leq 0.8$ であることが好ましく、さらに好ましくは、 $1.1 \leq \gamma_a/\gamma_b \leq 0.9$ である。

【0040】広い濃度範囲にわたってなめらかな階調性を表現し、かつ広い濃度域で光沢性や耐擦過性を保持するには、濃度の異なるインクの表面張力になるべくおなじであるのが好ましい。

【0041】本発明のインク組成物は、任意のインクジェット記録方法に用いることができるが、本発明の請求項7、8の発明においては、記録メディアを加熱して記録メディア上のインク組成物の定着を行うインクジェット記録方法に使用することを特徴としている。この加熱工程は、インク滴を、印字ヘッドから、予め加熱された記録メディアに吐出してインク像を形成するインクジェット記録方法、またはインク滴を、印字ヘッドから記録メディアに吐出してインク像を形成した後、記録メディアを加熱する加熱工程であっても良い。

【0042】この場合の加熱工程は、記録メディア上に付着した本発明のインク組成物を十分に定着する必要があり、これは本発明のインク組成物に含有されている、熱可塑性樹脂微粒子が、加熱工程で付与される熱エネルギーによって記録メディア上に定着されることによって達成されるので、本発明の加熱温度は、熱可塑性樹脂微粒子のガラス転移温度以上にすることが必要である。

【0043】本発明のインクジェット記録方法は、前記の本発明によるインク組成物1種又はそれ以上を用いることができ、特に少なくとも2色以上のインク組成物を用いて実施する本発明のカラーインクジェット記録方法においては、2色以上の前記の本発明のインク組成物を用いるのが好ましい。

【0044】すなわち、前記のイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物及びブラックインク組成物を組み合わせたインクセットを用い、レッド画像、グリーン画像及びブルー画像を形成し、3色(イエロー、マゼンタ、シアン)のインク画像を重ねるカラーインクジェット記録方法及び更にブラックインク組成物によってブラック画像を重ねるカラーインクジェット記録方法が好ましい。また、前記の各色のインクに加えて、ブルーインク、グリーンインク又はレッドインクから選ばれる少なくとも1種を用いて各種画像を形成

(6)

9

するカラーインクジェット記録方法も本発明のより好ましい態様である。

【0045】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に*

〔顔料分散液の作製〕

(イエロー分散体1の調製)

C. I. ピグメントイエロー74

20質量%

スチレン-アクリル酸共重合体(分子量10,000、酸価120)

12質量%

ジエチレングリコール

15質量%

イオン交換水

残量

を混合し、0.3mmのジルコニアビーズを体積率で60%充填した横型ビーズミル(アシザワ(株)製システムゼータミニ)を用いて分散し、イエロー顔料分散体1※

※を得た。得られたイエロー顔料の平均粒径は112nmであった。

【0046】

(マゼンタ分散体1の調製)

C. I. ピグメントレッド122

25質量%

ジョンクリル61(アクリル-スチレン系樹脂、ジョンソン社製)

(固形分) 18質量%

ジエチレングリコール

15質量%

イオン交換水

残量

を混合し、0.3mmのジルコニアビーズを体積率で60%充填した横型ビーズミル(アシザワ(株)製システムゼータミニ)を用いて分散し、マゼンタ顔料分散体1★

★を得た。得られたマゼンタ顔料の平均粒径は105nmであった。

【0047】

(シアン分散体1の調製)

C. I. ピグメントブルー15:3

25質量%

ジョンクリル61(アクリル-スチレン系樹脂、ジョンソン社製)

(固形分) 15質量%

グリセリン

10質量%

イオン交換水

残量

を混合し、0.3mmのジルコニアビーズを体積率で60%充填した横型ビーズミル(アシザワ(株)製システムゼータミニ)を用いて分散し、シアン顔料分散体1☆

30☆を得た。得られたシアン顔料の平均粒径は87nmであった。

【0048】

(ブラック分散体1の調製)

カーボンブラック

20質量%

スチレン-アクリル酸共重合体(分子量7,000、酸価150)

10質量%

グリセリン

10質量%

イオン交換水

残量

を混合し、0.3mmのジルコニアビーズを体積率で60%充填した横型ビーズミル(アシザワ(株)製システムゼータミニ)を用いて分散し、ブラック顔料分散体1◆

40◆を得た。得られたブラック顔料の平均粒径は75nmであった。

【0049】

〔インク組成物の調製〕

(イエロー濃インク1)

イエロー分散体1

15質量%

アクリルエマルジョン

10質量%

(ヨドゾールAD53 Tg80℃ 平均粒径80nm 日本NCS社)

エチレングリコール

20質量%

ジエチレングリコール

10質量%

マルチトール

5質量%

界面活性剤(サーフィノール465 日信化学工業社)

0.1質量%

(7)

11	12
イオン交換水	残量
以上の組成を混合攪拌し、1 μ m フィルターでろ過し、 本発明の水性顔料インクを作製した。インク中の顔料の 平均粒径は120nmであり、表面張力 γ_a は36mN*	* /mであった。 【0051】
(イエロー淡インク1)	
イエロー分散体1	3質量%
アクリルエマルジョン	10質量%
(ヨドゾールAD53 Tg 80℃ 平均粒径80nm 日本NCS社)	
エチレングリコール	25質量%
ジエチレングリコール	10質量%
マルチトール	10質量%
界面活性剤 (サーフィノール465 日信化学工業社)	0.1質量%
イオン交換水	残量
以上の組成を混合攪拌し、1 μ m フィルターでろ過し、 本発明の水性顔料インクを作製した。	※あり、表面張力 γ_b は37mN/mであった。 【0053】
【0052】インク中の顔料の平均粒径は118nmで※	
(マゼンタ濃インク1)	
マゼンタ分散体1	15質量%
スチレン-アクリルエマルジョン	10質量%
(マイクロジェルE-1002 Tg 約60℃ 平均粒径100nm 日本ベ イント社)	
エチレングリコール	20質量%
ジエチレングリコール	10質量%
マルチトール	5質量%
界面活性剤 (サーフィノール465 日信化学工業社)	0.1質量%
イオン交換水	残量
以上の組成を混合攪拌し、1 μ m フィルターでろ過し、 本発明の水性顔料インクを作製した。	★あり、表面張力 γ_a は35mN/mであった。 【0055】
【0054】インク中の顔料の平均粒径は113nmで★	
(マゼンタ淡インク1)	30
マゼンタ分散体1	3質量%
アクリルエマルジョン	8質量%
(マイクロジェルE-1002 Tg 約60℃ 平均粒径100nm 日本ベ イント社)	
エチレングリコール	25質量%
ジエチレングリコール	10質量%
マルチトール	10質量%
界面活性剤 (サーフィノール465 日信化学工業社)	0.1質量%
イオン交換水	残量
以上の組成を混合攪拌し、1 μ m フィルターでろ過し、 本発明の水性顔料インクを作製した。	40 ☆あり、表面張力 γ_b は37mN/mであった。 【0057】
【0056】インク中の顔料の平均粒径は110nmで☆	
(シアン濃インク1)	
シアン分散体1	10質量%
スチレン-アクリルエマルジョン	10質量%
(ヨドゾールGD86B Tg 60℃ 平均粒径90nm 日本NCS社)	
エチレングリコール	20質量%
ジエチレングリコール	10質量%
マルチトール	5質量%
界面活性剤 (サーフィノール465 日信化学工業社)	0.1質量%

(8)

13

イオン交換水

以上の組成を混合攪拌し、1 μ m フィルターでろ過し、
本発明の水性顔料インクを作製した。

【0058】インク中の顔料の平均粒径は95nmであ *

(シアン淡インク1)

シアン分散体1

アクリルエマルジョン

(ヨドゾールGD86B Tg 60℃ 平均粒径90nm 日本NCS社)

エチレングリコール

ジエチレングリコール

マルチトール

界面活性剤(サーフィノール465 日信化学工業社)

イオン交換水

以上の組成を混合攪拌し、1 μ m フィルターでろ過し、
本発明の水性顔料インクを作製した。

【0060】インク中の顔料の平均粒径は92nmであ ※

(ブラック濃インク1)

ブラック分散体1

アクリルエマルジョン

(ヨドゾールGD86B Tg 60℃ 平均粒径90nm 日本NCS社)

エチレングリコール

ジエチレングリコール

マルチトール

界面活性剤(サーフィノール465 日信化学工業社)

イオン交換水

以上の組成を混合攪拌し、1 μ m フィルターでろ過し、
本発明の水性顔料インクを作製した。

【0062】インク中の顔料の平均粒径は85nmであ ★

(ブラック淡インク1)

ブラック分散体1

アクリルエマルジョン

(ヨドゾールGD86B Tg 60℃ 平均粒径90nm 日本NCS社)

エチレングリコール

ジエチレングリコール

マルチトール

界面活性剤(サーフィノール465 日信化学工業社)

イオン交換水

以上の組成を混合攪拌し、1 μ m フィルターでろ過し、
本発明の水性顔料インクを作製した。インク中の顔料の

平均粒径は89nmであり、表面張力 γ_a は36mN/☆⁴⁰

(比較ブラック濃インク1)

ブラック分散体1

アクリルエマルジョン

(ヨドゾールGD86B Tg 60℃ 平均粒径90nm 日本NCS社)

エチレングリコール

ジエチレングリコール

マルチトール

界面活性剤(ジオクチルスルホコハク酸Na : 花王株社製)

イオン交換水

以上の組成を混合攪拌し、1 μ m フィルターでろ過し、

50 本発明の水性顔料インクを作製した。

14

残量

*り、表面張力 γ_a は36mN/mであった。

【0059】

2質量%

10質量%

25質量%

10質量%

10質量%

0.2質量%

残量

※り、表面張力 γ_b は33mN/mであった。

【0061】

10質量%

8質量%

20質量%

10質量%

5質量%

0.1質量%

残量

★り、表面張力 γ_a は35mN/mであった。

【0063】

2質量%

8質量%

25質量%

10質量%

10質量%

0.1質量%

残量

☆mであった。

【0064】

(9)

15

【0065】インク中の顔料の平均粒径は82nmであり、表面張力 γ_a は28mN/mであった。

(比較ブラック濃インク2)

ブラック分散体1
エチレングリコール
ジエチレングリコール
マルチトール
イオン交換水

以上の組成を混合攪拌し、1 μ mフィルターでろ過し、本発明の水溶性顔料インクを作製した。

【0067】インク中の顔料の平均粒径は85nmであ

(比較ブラック淡インク1)

ブラック分散体1
エチレングリコール
ジエチレングリコール
マルチトール
界面活性剤(サーフィノール465
イオン交換水

以上の組成を混合攪拌し、1 μ mフィルターでろ過し、本発明の水溶性顔料インクを作製した。

【0069】インク中の顔料の平均粒径は90nmであ

(比較ブラック濃インク2)

ブラック分散体1
エチレングリコール
ジエチレングリコール
マルチトール
界面活性剤(サーフィノール465
イオン交換水

以上の組成を混合攪拌し、1 μ mフィルターでろ過し、本発明の水溶性顔料インクを作製した。

【0071】インク中の顔料の平均粒径は88nmであり、表面張力 γ_b は32mN/mであった。

【0072】(印字テスト)印字は、PM670C(セイコーエプソン社)を用いて、記録密度720Dpi(Dpiとは2.54cm当たりのドットの数を表す)、印刷モード専用光沢フィルムで印刷した。印刷は、光学濃度計で、最高濃度を約1.5、最低濃度を約0.25にし、低濃度から高濃度まで偏りなく、5段階の濃度階調がでるパターンでおこなった。

【0073】インクは、本発明または比較の濃淡インクのセットでは、シアン濃淡のカートリッジに詰め替えた。また、濃インクのみと比較の濃インクのみときは、ブラックインクのカートリッジに詰め替えて印刷をおこなった。このとき、濃淡インクを詰め替えて印刷したパターンは、濃インクと淡インクが混在した状態になっている。印字する記録メディアは、コニカ社製フォトジェットQPペーパー厚手に印字した。

【0074】(加熱工程)本発明のイエローとマゼンタの濃淡インクセットの印刷をする場合は、記録メディアを90℃のオーブンで加熱してから、プリンターで印刷

16

*【0066】

15質量%
25質量%
10質量%
5質量%
残量

※り、表面張力 γ_a は45mN/mであった。

10 【0068】

3質量%
20質量%
10質量%
5質量%
0.1質量%
残量

★り、表面張力 γ_b は36mN/mであった。

20 【0070】

2質量%
25質量%
10質量%
5質量%
0.3質量%
残量

をおこなった。このとき、印刷中も温度が下がらぬよう記録メディアの下からドライヤーで加熱した。

【0075】本発明のシアンとブラックの濃淡インクセットおよび比較インクの場合は、印字後、記録メディアを複写機(コニカ社製u-bix4345AF)の加熱定着機部分を改良した装置で加熱処理した。このとき記録メディア表面の温度が110℃になるように調整した。

【0076】(光沢性の評価)評価サンプル画像を写像性測定器ICM-1DP(スガ試験機械社製)で反射60度、光学くし2mmでの写像性(光沢値C値%)を測定した。評価は、以下の基準によっておこなった。

【0077】

○:光沢値C値%60%以上
△:光沢値C値%50~60未満%
×:光沢値C値%50未満

(ざらつきの評価)5段階濃度パターンを目視でドットが目につく等のざらつき感を観察して、以下の基準によって評価した。

【0078】

○:全濃度域で、ざらつき感がない
△:低濃度域のみ、ざらつき感がある

50

(10)

17

×：中～低濃度域で、ざらつき感がある

（耐擦過性の評価）評価サンプルの濃度5段階中の3番目の濃度部分を消しゴム（MONOトンボ鉛筆社製）で10回擦った時の、印刷部の汚れの発生の有無を目視で判断した。

【0079】

18

*○：印刷部の汚れが観察されない

△：印刷部の汚れが若干観察される△

×：印刷部の汚れが明確に観察される

以上の評価結果を表1に示す。

【0080】

* 【表1】

						5段階濃度パターンの光沢性					ざらつき感	擦過性
		(P重量%)	(B重量%)	(P/B比)	($\gamma a/\gamma b$)	低濃度 ← → 高濃度						
		顔料濃度	樹脂濃度	顔料/樹脂	表面張力比	1	2	3	4	5		
イエロー	濃インク	3%	10%	0.3	0.97	○	○	○	○	○	○	○
インクセット	淡インク	0.6%	8%	0.06		○	○	○	○	○	○	○
マゼンタ	濃インク	3.75%	10%	0.375	0.95	○	○	○	○	○	○	○
インクセット	淡インク	0.75%	10%	0.094		○	○	○	○	○	○	○
シアン	濃インク	2.5%	10%	0.25	1.09	○	○	○	○	○	○	○
インクセット	淡インク	0.5%	10%	0.05		○	○	○	○	○	○	○
ブラック	濃インク	2%	8%	0.25	0.97	○	○	○	○	○	○	○
インクセット	淡インク	0.4%	6%	0.067		○	○	○	○	○	○	○
比較ブラック	濃インク-1	2%	10%	—	—	×	×	×	△	△	×	△
	濃インク-2	3%	0%	—	—	×	×	×	×	×	×	×
比較ブラック	濃インク-1	2%	10%	0.2	0.78	×	×	×	×	△	△	△
インクセット	淡インク-1	0.75%	0%	—		×	×	×	×	△	△	△
比較ブラック	濃インク-2	3%	0%	—	1.41	×	×	×	×	×	△	×
インクセット	淡インク-2	0.4%	0%	—		×	×	×	×	×	△	×

【0081】

【発明の効果】本発明によるインクジェット用水性顔料インクセットおよび該顔料インクを用いたインクジェッ

ト記録方法は、記録媒体上で光沢性に優れた画像、ざらつき感のない画像および耐擦過性に優れた画像を得ることができ、優れた効果を有する。